

- E 5350-01
- (54) POLYESTER PREMIX MOLDING MATERIAL  
(11) 60-104114 (A) (43) 8.6.1985 (19) JP  
(21) Appl. No. 58-211610 (22) 10.11.1983  
(71) FUJI DENKI SEIZO K.K.(1) (72) KISUKE KAWADA(3)  
(51) Int. Cl.<sup>4</sup>. C08F283/01,C08F299/04,C08K3/00,C08L67/06

**PURPOSE:** To provide the titled molding material having improved staining characteristics such as chlorine resistance, acid resistance, salt resistance, etc., as well as dielectric strength, and useful as a main insulating material of electrical apparatus, by adding an inert filler other than calcium carbonate to an unsaturated polyester resin.

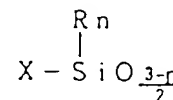
**CONSTITUTION:** The objective molding material is produced by compounding an unsaturated polyester resin with 20~70(wt)%, preferably 30~60% filler such as clay, talc, aluminum hydroxide, etc. having particle diameter of  $<10\mu$ , based on the molding material. The water-repellency and the surface staining resistance can be improved by adding 2~10% polyethylene powder, 2~10% silicone oil or 1~8% fluorine oil to the molding material, and the thickening effect and the dielectric strength can be improved by the addition of 2~10% fine mica powder to the material.

J1017 U.S. PTO  
09/821246  
03/29/01

- (54) URETHANE COMPOSITION CURABLE WITH IONIZING RADIATION  
(11) 60-104115 (A) (43) 8.6.1985 (19) JP  
(21) Appl. No. 58-210196 (22) 9.11.1983  
(71) DAINIPPON INSATSU K.K. (72) HITOSHI FUJII(1)  
(51) Int. Cl.<sup>4</sup>. C08F299/06,C08F2/54,C09D3/727,C09D3/82,C09D5/00

**PURPOSE:** To provide the titled composition containing a urethane acrylate composition derived from a specific organopolysiloxane and a specific urethane acrylate as a film-forming component, and capable of giving a cured coating film having excellent water resistance, moisture permeability and moisture absorptivity.

**CONSTITUTION:** The objective composition contains, as a film-forming component, a urethane acrylate composition composed of (A) 100pts.wt. of an organopolysiloxane having one or more organosiloxane unit of formula [X is vinyl, allyl, mercapto or (meth)acryl; R is saturated univalent hydrocarbon group free from crosslinking group; n is integer of 0~2] in one molecule and (B) 10,000~50pts.wt. of a urethane acrylate derived from (i) an organic polyisocyanate, (ii) a polyhydroxypolyether and (iii) an acrylate having one or more hydroxyl group, carboxyl group or amide group in one molecule.



- (54) PRODUCTION OF POLYACETAL  
(11) 60-104116 (A) (43) 8.6.1985 (19) JP  
(21) Appl. No. 58-209973 (22) 10.11.1983  
(71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) KAZUHIKO MATSUZAKI(1)  
(51) Int. Cl.<sup>4</sup>. C08G2/04,C08G2/10,C08G2/22,C08G2/24//C08G2/38

**PURPOSE:** To obtain a novel polyacetal having excellent impact resistance and fatigue resistance, and arbitrarily adjustable molecular weight, by polymerizing trioxane using a specific thermoplastic elastomer as a molecular weight modifier.

**CONSTITUTION:** The objective polyacetal can be produced by the homopolymerization of (A) trioxane or the copolymerization of the component A and (B) a cyclic ether (preferably ethylene oxide, etc.) in the presence of (C) a thermoplastic elastomer having soft segment and hard segment, a second-order transition temperature of  $-120 \sim +40^\circ C$ , and one functional group selected from hydroxyl group, carboxyl group, carboxyl anhydride group and amino group (e.g. copolymer of propylene and ethylene modified with maleic anhydride). The obtained polyacetal is preferably stabilized by removing the unstable terminal groups by hydrolysis.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-104116

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)6月8日

C 08 G 2/04

2/10

2/22

2/24

// C 08 G 2/38

CHB

CHB

2102-4J

2102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ポリアセタールの製法

⑮ 特 願 昭58-209973

⑯ 出 願 昭58(1983)11月10日

⑰ 発 明 者 松 崎 一 彦

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 浜 田 稔

倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑲ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリアセタールの製法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ソフトセグメントとハードセグメントとを有し、二次転移温度が $-120^{\circ}\text{C}$ 〜 $+40^{\circ}\text{C}$ にあり、かつ水酸基、カルボキシル基、無水カルボン酸基及びアミノ基から選ばれた官能基を1個有する熱可塑性エラストマーの存在下にトリオキサンを単独含有させるか、又はトリオキサンと増粘エーテルとを併含有させる事を特徴とするポリアセタールの製法。

(2) 熱可塑性エラストマーが、ポリオレフィン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー及びポリウレタン系エラストマーから選ばれたエラストマーである特許請求の範囲第1項記載の製法。

(3) ポリオレフィン系エラストマーが、不飽和化合物変性エチレン-プロピレンコポリマーもしくは

は不飽和化合物変性エチレン-プロピレン-ジエンターポリマーである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製法。

(4) ポリスチレン系エラストマーが、ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー、水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマーおよび不飽和化合物変性ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマーより選ばれたエラストマーである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製法。

(5) ポリエステル系エラストマーが、ポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーもしくはポリエチレン-ブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製法。

(6) ポリアミド系エラストマーが、ナイロン6-ポリプロピレングリコールブロックコポリマーもしくはナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーである特許請求の範囲第1

項または第2項記載の製法。

(7) ポリウレタン系エラストマーが、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジグリコール及びポリテトラメチレンジグリコールより合成されたポリウレタンである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製法。

(8) 環状エーテルがエチレンオキシドである特許請求の範囲第1項記載の製法。

(9) 環状エーテルが、エチレンジグリコールホルマール、ジエチレンジグリコールホルマール及び1,4-ブタンジオールホルマールから選ばれた化合物である特許請求の範囲第1項記載の製法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規なポリアセタールに對し、特に従来にならなれた衝撃耐性と耐疲労性とを有する新規なポリアセタールの製法に関するものである。

アセタール重合体は、通常ホルムアルデヒド、トリオキサンを単独重合するか、或いはホルムアルデヒド、トリオキサンと環状エーテルとを共重合する事によつて得られる。

調節剤について広く検討した結果、或る特定のエラストマーが、良好な分子量調節剤として機能する事を見出した。またその結果としてこれまでのアセタール重合体には見られない、優れた衝撃特性と耐疲労性とを併せもつ新規なポリアセタールを見出すに至つた。

即ち本発明はソフトセグメントとハードセグメントとを有し、二次転移温度( $T_g$ 、ガラス転移温度)が $-120^{\circ}\text{C}$ 〜 $+40^{\circ}\text{C}$ にあり、かつ水酸基、カルボキシル基、無水カルボン酸基及びアミノ基から選ばれた官能基を1個有する熱可塑性エラストマーの存在下にてトリオキサンを単独重合させるか、又はトリオキサンと環状エーテルとを共重合させる新規なポリアセタールの製法である。

以下本発明を具体的に説明する。

本発明においては、重合体中に、水酸基、カルボキシル基、無水カルボン酸基及びアミノ基より或るかから選ばれた官能基を1個有するエラストマーが、トリオキサンの重合における分子量調節剤として用いられる。

特公昭41-21638号公報においては、メチラール、メタノール、ギ酸、無水酢酸等の化合物が、トリオキサンの重合反応時に連鎖移動剤として機能する事が述べられている。これらの化合物を用いた場合に生成する重合体の衝撃特性は不良である。

米国特許第3,346,663号特許公報においては、ポリエチレンオキシドの共存下にてトリオキサンを重合する事が述べられている。また特公昭56-38603号公報においてもエチレンオキシドとテトラヒドロフランとの共存下での存在下にてトリオキサンを重合する事が述べられている。また特公昭57-17695号公報においては、ポリビニルアセテート等のグライマリー・ポリマーの共存下にてトリオキサンを共存させしめる方法の開示がある。

これらの方法を用いて得られる重合体の衝撃特性は後ほどの比較例で明らかな様にいづれも不良であり、改善の余地は大きい。

本発明者らは、重合時に用いられるべき分子量

本発明で用いる事の出来るエラストマーは、熱可塑性の重合体であり、無定形であり二次転移温度の低いセグメント(ソフトセグメント)と熱可逆的な架橋・結合構造をつくるセグメント(ハードセグメント)との共重合体であり、 $-120^{\circ}\text{C}$ 〜 $+40^{\circ}\text{C}$ の二次転移温度を有する重合体である。

ここでエラストマーの二次転移温度は $-120^{\circ}\text{C}$ 〜 $+40^{\circ}\text{C}$ の間にある事が必要である。二次転移温度が $-120^{\circ}\text{C}$ 〜 $+40^{\circ}\text{C}$ の間にあるエラストマーを用いた場合に随つて生成するポリアセタールの付衝撃性の向上が見られる。

エラストマーはトリオキサンの重合反応時に分子量調節剤として機能し、重合体の分子量を調節すると同時に、ブロック性のマクロマーとして重合体に付加する。従つて本発明で生成されるポリアセタールはA-B型のジブロック共重合体である。

本発明で用いる事の出来るエラストマーの第1のグループはポリオレフィン系エラストマーであり、不飽和化合物を含むエチレン-プロピレンコポ

リマー、不飽和化合物変性エチレンープロピレンージエンターポリマーが含まれる。ここでエチレン、プロピレンとターモノマーとして共重合されるべきジエンには、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、メチレンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン等がある。

エチレンープロピレンコポリマー (PEW)、エチレンープロピレンージエンターポリマー (EPDM) は、過酸化物の存在下もしくは過酸化物なしで、無水マレイン酸、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸2-エチルヒドロキシ等のアクリル酸エステル、メタアクリル酸2-エチルヒドロキシ等のメタアクリル酸エステル、アリルアルコール等の不飽和化合物によつて変性される。

本発明では不飽和化合物で変性されたエチレンープロピレンコポリマー、エチレンープロピレンージエンターポリマーが用いられる。

具体的には、無水マレイン酸変性エチレンープロピレンコポリマー (無水カルボン酸基1個)、メタアクリル酸2-エチルヒドロキシ変性エチ

レンープロピレンコポリマー (水酸基1個)、アリルアルコール変性エチレンープロピレンーエチリデンノルボルネンターポリマー (水酸基1個)、メタアクリル酸変性エチレンープロピレンコポリマー (水酸基1個) 等がある。

エラストマーの第2のグループはポリスチレン系エラストマーであり、ポリスチレンをハードセグメントとするものである。ポリスチレンと組み合わされるべきソフトセグメントにはポリブタジエン、ポリイソプレン等のジエン系ポリマー、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレン等の水素添加ジエン系ポリマーがある。また本発明では不飽和化合物変性ポリスチレンーポリブタジエン等の変性を受けた重合体を用いる事も可能である。

具体的には、ポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマー (水酸基1個)、水素添加ポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマー (カルボキシ基1個)、無水マレイン酸変性ポリスチレンーポリブタジエンブロックコポリマー

(無水カルボン酸基1個)、メタアクリル酸変性ポリスチレンーポリイソブレンブロックコポリマー (カルボキシ基1個) 等がある。

エラストマーの第3のグループはポリエステル系エラストマーであり、芳香族ポリエステルをハードセグメントとするものである。芳香族ポリエステルと組み合わされるべきソフトセグメントには脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル等がある。

具体的には、ポリエチレンテレフタレートーポリプロピレングリコールブロックコポリマー (水酸基1個)、ポリブチレンテレフタレートーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー (水酸基1個)、ポリエチレン・ブチレンテレフタレートーポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー (カルボキシ基1個)、ビス(4-ヒドロキシエチル)テレフタレート、テレフタル酸及びポリテトラメチレングリコールより合成したエラストマー (水酸基1個) 等がある。

エラストマーの第4のグループはポリアミド系

エラストマーであり、ポリアミドをハードセグメントとするものである。ポリアミドと組み合わされるべきソフトセグメントには、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル等がある。

具体的にはナイロン6-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー (アミノ基1個)、ナイロン6-ポリエチレンアジペートブロックコポリマー (カルボキシ基1個)、ナイロン6,6-ポリブチレンサクシネートブロックコポリマー (アミノ基1個)、ナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー (水酸基1個)、ナイロン12-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー (カルボキシ基1個) 等がある。

エラストマーの第5のグループはポリウレタン系エラストマーであり、ポリウレタンをハードセグメントとするものである。ポリウレタンと組み合わされるべきソフトセグメントには脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル等がある。

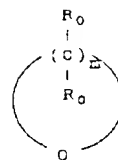
具体的には、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレングリコール及びポリ

テトラメチレングリコールより合成されたエラストマー（水添基1個）、トリレンジイソシアネート、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコールより合成されたエラストマー（水添基1個）、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、エチレングリコール及びポリエチレン・プロピレンアジペートより合成されたエラストマー（カルボキシル基1個）等がある。

エラストマーは重合に先立つて、洗滌・脱脂・乾燥等の手法によつて精製される事が望ましい。またこれ等のエラストマーは単独で用いる事も出来るし、或いは2種以上混合して重合に供する事もできる。

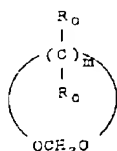
本発明の重合においては、十分に精製されたトリオキサン、環状エーテルがポリアセタールの出発原料として用いられる。

環状エーテルの第1のグループとしては、一般式



( $R_0$  : 水素、アルキル基、アリール基より選ばれ、各々同一であつても異なつていても良い。 $n = 2 \sim 6$ ) で表わされるアルキレンオキシドがある。例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロルヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、γ-ブチロラクトン（クロルメチル）オキセタン、テトラヒドロフラン、オキセパン等がある。これらのアルキレンオキシドの中でも特にエチレンオキシドが好ましい。

環状エーテルの第2のグループとしては、一般式



で表わされる環状ホルマールがある。例えば、エチレングリコールホルマール、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマール、1, 5-ペンタンジオールホルマール、1, 6-ヘキサンジオールホルマールがある。これらの環状ホルマールの中でも特にエチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール及び1, 4-ブタンジオールホルマールが好ましい。

環状エーテルは、トリオキサン100重量部に対して、0.03～100重量部、より好ましくは、0.1～50重量部が用いられる。

本発明のトリオキサンの単独重合、共重合には

カチオン重合触媒が用いられる。

カチオン重合触媒としては、四塩化鉛、四氯化錫、四塩化チタン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、三塩化バナジウム、五弗化アンチモン、三弗化ホウ素、三弗化ホウ素ジエチルエーテレート、三弗化ホウ素アセチルアンハイドレート、三弗化ホウ素トリエチルアミン錯化合物等の三弗化ホウ素配位化合物等のいわゆるフリーデル・クラフト型化合物、過塩素酸、アセチルパークロレート、ヒドロキシ酢酸、トリクロル酢酸、p-トルエンスルホン酸等の無機酸及び有機酸、トリエチルオキソニウムテトラフロロボレート、トリフルオロメチルヘキサフロロアンチモネート、アリルジアゾニウムヘキサフロロホスフェート、アリルジアゾニウムテトラフロロボレート等の重合塩化合物、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルキル金属等があげられる。

これらのカチオン重合触媒は、トリオキサン100重量部に対し、0.0005～5重量部の範

此で用いられる。重合は、無溶媒もしくは有機媒体中で行なわれる。

本発明において用いる事のできる有機媒体としては、 $n$ -ペンタン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチレン、トリクロルエチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素、クロルベンゼン、 $o$ -ジクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素がある。これらの有機媒体は単独で用いてもよく、あるいは2種以上混合して用いても差し支えない。分子調節剤であるエラストマーは重合系中に均一に溶解もしくは分散されて用いられる。分子調節剤の系中における濃度は、所望するポリアセタールの分子量の要求に応じて、容易に実験によつて決定する事ができる。

重合温度は、通常 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の間で設定されるが、無溶媒の場合には $55 \sim 140^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、有機媒体を使用する場合に $20 \sim$

$120^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。重合時間については特に制限はないが、通常5秒 $\sim$ 300分の間で設定される。

所定時間の経過後、反応系中に停止剤が添加されて重合は終了する。得られた重合体は、不安定末端を加水分解にて除去するか或いは不安定末端をエステル化等の方法で封鎖するかによつて安定化される。安定化されたポリアセタールは、安定剤等が添加され実用に供される。

以上詳しく述べて来た本発明のポリアセタールの製造方法の特長を列記すると以下の如くである。

- (1) ポリアセタールの衝撃特性、耐疲労性が優れて優れていること。
- (2) 所定のエラストマーを用いる事により、ポリアセタールに優れた性能を付与出来ると同時に、重合体の分子量を任意に制御しうる事。

以下の実施例における測定項目は次の通りである。

MI：無水酢酸を用いた末端安定化の終了した重合体100部に、2,2-メチレンビス(4

-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 0.25部、ナイロン6,6 0.5部を添加し、50mm $\phi$ 押出機を用いてペレット化した。このペレットのMIを、ASTM-D1238-57Tに準じて測定、MIは分子量の尺度である。

アイゾット衝撃値(ノッチ付き)：上記のペレットを射出成形機を用いて平板に成形した。この平板より試験片を切削し、ASTM-D256に準じて測定、アイゾット衝撃値の大きい方が耐衝撃性に優れる。

耐疲労特性：平板より試験片を切削し、ASTM-D671に準じて $20^{\circ}\text{C}$ 、繰り返し振動サイクル1800回/分で測定。10 $^{\circ}$ 回繰り返し振動を与えた時の試験片を破壊させない最大応力=疲労強度を以つて耐疲労性の指標とする。疲労強度の大きい方が耐疲労性に優れている。

#### 実施例1

2枚のL型撹拌羽根を有するニーダーに、十分撹拌されたトリオキサン500部(以下、部は重量部を示す)、エチレンオキシド10部及び分子

量調節剤としてポリブチレンテレフタレートポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー(水酸基1個、以下PBT-PTGと略記)120部を仕込み、 $70^{\circ}\text{C}$ に加熱した。ついでこのニーダーに、三弗化ホウ素ジブチルエーテレート0.35部を加え、35分間撹拌した。35分間撹拌後、重合を停止させるべく、トリブチルアミン15部を加えた。ニーダーより内容物を取り出し、熱クロロホルムで十分洗滌した。この洗滌で未反応のPBT-PTGは除去される。次いで真空乾燥を行う事により、ポリアセタール517部を得た。

この重合体の物性値は次の通りであった。

MI 9.4 (g/10分)

アイゾット衝撃値 20.6 (kg $\cdot$ cm/cm)

疲労強度 268 (kg/cm $^2$ )

この重合体は所望の分子量を有し、耐衝撃性と耐疲労性に優れた性能を有している。

#### 実施例2 $\sim$ 14

実施例1で用いた出発原料、エラストマーに代えて、類1表に記した出発原料、エラストマーを

用いた以外は全て実験例1と同じ試薬を用い、実験例1と同様に操作した。得られた結果を第1表に併せて示した。いずれの実験例においても所望の分子重を有し、耐衝撃性と耐振動性とに優れたポリアセタールが得られている。

比較例 1 ~ 3

実験例 1 で用いたエラストマーに代えて、第 1 表に記したポリマーを用いた以外は全て実験例 1 と同じ試薬を用い、実験例 1 と同様に操作した。得られた結晶を第 1 表に併せて示した。すべての比較例においても、分子量の調節は困難であり、また重合体の純粋性は不良であつた。

以下介紹

五

実験例	出 発 地	エラストマー (百分率)	MI (g/10分)	アイソット 重量 (g)	延伸強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
2	トリオキサン	ポリエチレン-ポリブタジエン-ブロッツ コポリマー (水酸基)	10.7	18.6	276
3	トリオキサジエン チレンオキサイド	水素添加ポリエチレン-ポリブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	11.5	20.2	259
4	トリオキサジエン グリコールエーテル	水素添加ポリエチレン-ポリブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	8.5	19.1	261
5	トリオキサジエン シクリン-エーテル	ポリエチレン-ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	12.6	12.4	260
6	トリオキサジエン	ポリブタジエン-ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	9.0	13.5	277
7	トリオキサジエン メチルエーテル	ポリエチレン-ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	9.1	14.1	251
8	トリオキサジエン ヘキサオキサイド	ビス(β-ヒドロキシエチル)ブタジエン- ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	9.3	13.3	250
9	トリオキサジエン チレンオキサイド	ナイロン6-6-ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	7.2	17.7	260
10	"	ナイロン6, 6-ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	4.3	17.1	260
11	"	ナイロン12-ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	4.8	18.7	264
12	トリオキサジエン グリコールエーテル	ナイロン6, 6-ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	2.6	22.1	258
13	トリオキサジエン グリコールエーテル	4, 4'-ジフェニルメチン-ジイソシアナート- ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	2.4	24.5	251
14	トリオキサジエン グリコールエーテル	ポリエチレン-ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	1.1	23.6	260
比較例 1	トリオキサジエン チレンオキサイド	ポリエチレン-ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	3.5	4.1	255
比較例 2	"	エチレンオキサイド-ブタジエン-ブタジエン-ブタジエン ブロッツコポリマー (水酸基)	2.6	4.6	250
比較例 3	"	ポリビニルセチレート (ナシ)	41.6	5.1	256

手続補正書(自発)

昭和59年4月13日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示 昭和58年特許第209973号

2. 発明の名称

ポリアセタールの製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(003) 旭化成工業株式会社

代表取締役社長 宮 崎 輝



4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の  
詳細な説明」の欄

特許方式 齊

5. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

(2) 同第7頁第11行目

「2-エチルヒドロキシ等」を

「2-ヒドロキシエチル等」に訂正する。

(3) 同第7頁第12~13行目

「2-エチルヒドロキシ等」を

「2-ヒドロキシエチル等」に訂正する。

(4) 同第7頁第20行目

「2-エチルヒドロキシ変性」を

「2-ヒドロキシエチル変性」に訂正する。

(5) 同第8頁第5行目

「(水酸基1個)」を

「(カルボキシ基1個)」に訂正する。

(6) 同第10頁第11行目

「ブロックポリマー」を

「ブロックポリマー」に訂正する。

(7) 同第10頁第19行目

「4,4」を

「4,1」に訂正する。

(8) 20ページ第1表を別紙の通り訂正する。

以 上



第 1 表

実施例	出発原料	エラストマー(官能基)	M I (g/10分)	アイゾント値 (kg/cm/cm)	弾力強度 (kg/cm <sup>2</sup> )
2	トリオキサン	ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー (水酸基)	10.7	18.6	276
3	トリオキサン, エチレン オキンド	水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリ マー(水酸基)	11.5	20.2	259
4	トリオキサン, ニチレン グリコールホルマール	水素添加ポリスチレン-ポリイソプレンブロックコポリ マー(水酸基)	8.5	19.1	261
5	トリオキサン, ジエチレン グリコールホルマール	ポリエチレンテレフタレート-ポリプロピレングリコー ルブロックコポリマー(水酸基)	12.6	12.4	260
6	トリオキサン	ポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリ コールブロックコポリマー(水酸基)	9.0	13.5	277
7	トリオキサン, 1,4-ブタ ジエンホルマール	ポリエチレン-ブチレンテレフタレート-ポリテトラメ チレングリコールブロックコポリマー(水酸基)	9.1	14.1	251
8	トリオキサン, シクロヘキ センオキンド	ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート, テラフタル酸, ポリテトラ メチレングリコールより合成したエラストマー(水酸基)	9.3	13.3	250
9	トリオキサン, エチレンオ キンド	ナイロン6-ポリプロピレングリコールブロックコポリ マー(カルボキシル基)	7.2	17.7	260
10	"	ナイロン6,6-ポリブチレンサクシネートブロックコポ リマー(アミノ基)	4.3	17.1	260
11	"	ナイロン12-ポリプロピレングリコールブロックコポ リマー(カルボキシル基)	4.8	18.7	264
12	トリオキサン, エチレングリ コールホルマール	ナイロン6,6-ポリテトラメチレングリコールブロック コポリマー(水酸基)	2.6	22.1	258
13	トリオキサン, ジエチレングリ コールホルマール	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート, テトラメチ レングリコール, ポリテトラメチレングリコールより合 成したポリウレタン(水酸基)	2.4	24.5	251
14	トリオキサン, 1,4-ブタ ジエンホルマール	ポリエチレンテレフタレート-ポリエチレンサクシネ ートブロックコポリマー(水酸基)	1.1	23.6	260
比較例1	トリオキサン, エチレンオ キンド	ポリエチレングリコール(水酸基)	3.5	4.1	255
比較例2	"	エチレンオキンドとテトラヒドロフランとの共重合体 (片末端のみ水酸基)	2.6	4.6	250
比較例3	"	ポリビニルアセテート(ナシ)	41.8	5.1	256

## 特許請求の範囲

- (1) ソフトセグメントとハードセグメントとを有し、二次転移温度が $-120 \sim +40$ ℃にあり、かつ水酸基、カルボキシル基、無水カルボン酸基及びアミノ基から選ばれた官能基を1個有する熱可塑性エラストマーの存在下にトリオキサンを単独重合させるか、又はトリオキサンと環状エーテルとを共重合させる事を特徴とするポリアセタールの製法
- (2) 熱可塑性エラストマーが、ポリオレフィン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー及びポリウレタン系エラストマーから選ばれたエラストマーである特許請求の範囲第1項記載の製法
- (3) ポリオレフィン系エラストマーが、不飽和化合物変性エチレン-プロピレンコポリマーもしくは不飽和化合物変性エチレン-プロピレン-ジニターポリマーである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製法
- (4) ポリスチレン系エラストマーが、ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマー、水素添加ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマーおよび不飽和化合物変性ポリスチレン-ポリブタジエンブロックコポリマーより選ばれたエラストマーである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製法
- (5) ポリエステル系エラストマーが、ポリブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーもしくはポリエチレン-ブチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製法
- (6) ポリアミド系エラストマーが、ナイロン6-ポリプロピレングリコールブロックコポリマーもしくはナイロン6-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマーである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製法
- (7) ポリウレタン系エラストマーが、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレ

ングリコール及びポリテトラメチレングリコールより合成されたポリウレタンである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製法

(8) 環状エーテルがエチレンオキッドである特許請求の範囲第1項記載の製法

(9) 環状エーテルが、エチレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール及び1,4-ブタンジオールホルマールから選ばれた化合物である特許請求の範囲第1項記載の製法